

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

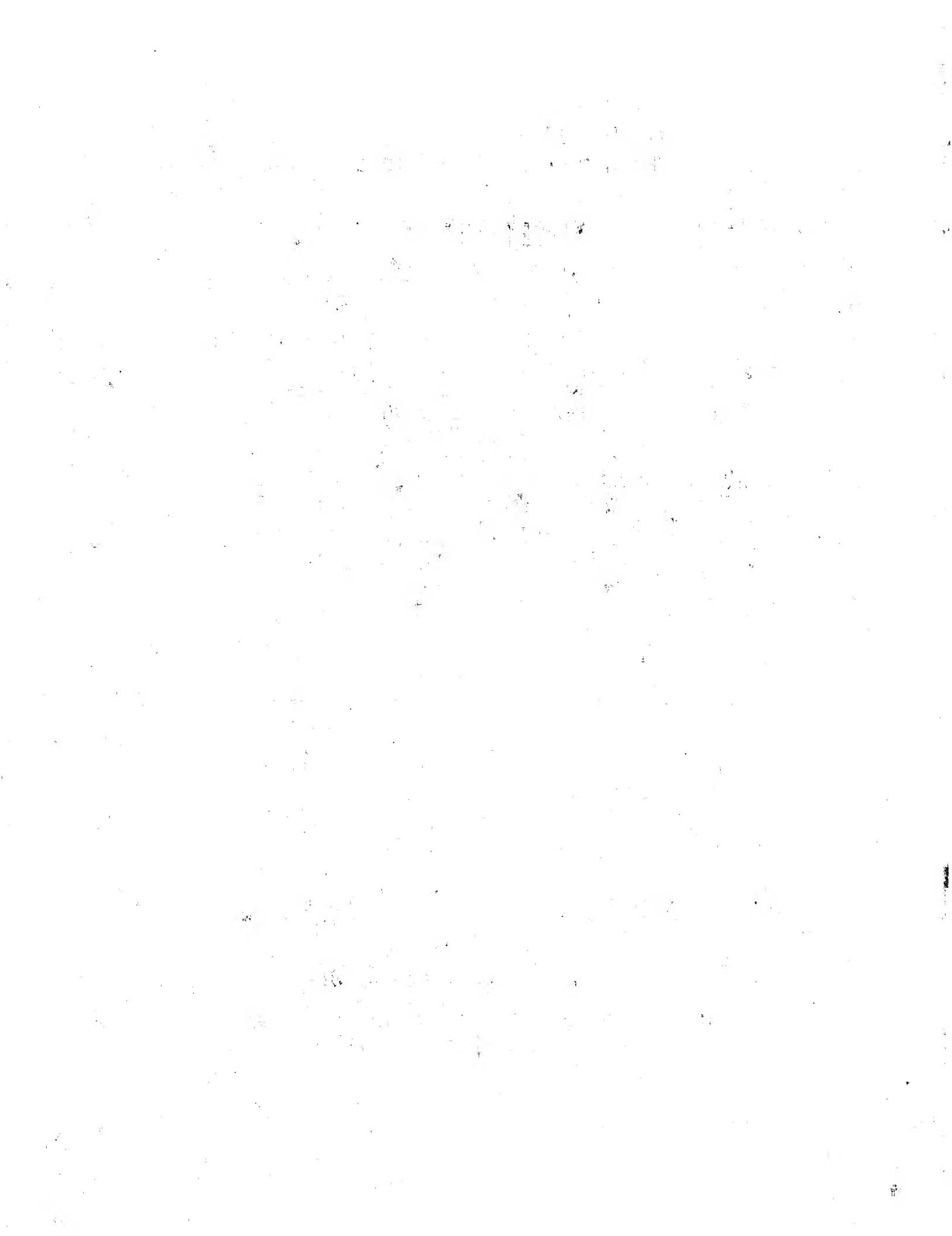
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



REC'D 06 APR 2001

WIPO

PCT

PCT/JP01/01012
f2

日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

14.02.01

EKO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

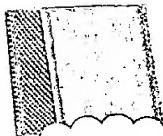
2000年 2月28日

出願番号
Application Number:

特願2000-050811

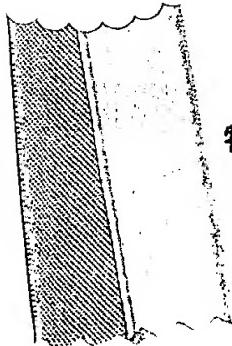
出願人
Applicant(s):

東レ株式会社



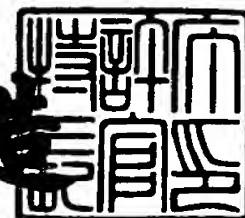
PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 3月23日



特許長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3021371

【書類名】 特許願
【整理番号】 21E22190-A
【提出日】 平成12年 2月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01G 4/14
H01G 4/12
H01G 4/33

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業
場内

【氏名】 朝倉 正芳

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業
場内

【氏名】 山形 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業
場内

【氏名】 恒川 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000003159
【氏名又は名称】 東レ株式会社
【代表者】 平井 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

特2000-050811

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルム、耐熱性コンデンサー用金属化フィルムおよびそれを用いた耐熱性フィルムコンデンサー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレート単位を主成分とするポリエスチル(A)とポリエーテルイミド(B)を含有する二軸配向ポリエスチルフィルムであつて、二軸配向ポリエスチルフィルムのガラス転移温度が105℃以上、145℃以下であり、表面粗さ(Ra)が10nm以上、140nm以下であることを特徴とする耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルム。

【請求項2】 二軸配向ポリエスチルフィルムの誘電損失(tanδ)の立ち上がり温度が85℃以上、120℃以下である請求項1記載の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルム。

【請求項3】 二軸配向ポリエスチルフィルムの125℃における絶縁体積抵抗(IR)が $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項1または請求項2記載の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルム。

【請求項4】 ポリエーテルイミド(B)の含有率が二軸配向ポリエスチルフィルムの全重量の5～30重量%である請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルム。

【請求項5】 二軸配向ポリエスチルフィルムの長手方向の破断伸度が80%以上、150%以下である請求項1～4のいずれかに記載の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルム。

【請求項6】 150℃、30分における二軸配向ポリエスチルフィルムの長手方向の熱収縮率が2.5%以下である請求項1～5のいずれかに記載の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルム。

【請求項7】 請求項1～6記載のいずれかに記載の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルムの少なくとも片面に金属層を形成してなることを特徴とする耐熱性コンデンサー用金属化フィルム。

【請求項8】 請求項7に記載の耐熱性コンデンサー用金属化フィルムを用いてなることを特徴とする耐熱性フィルムコンデンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性コンデンサー用に好適なポリエステルフィルムに関するものであり、さらに詳しくは、高温下でも絶縁体積抵抗かつ絶縁破壊電圧に優れた耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルム及びこのようなフィルムを用いた耐熱性コンデンサー用金属化フィルム、ならびにこのようなフィルムを用いた高温下での荷電寿命に優れた耐熱性フィルムコンデンサーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、二軸配向ポリエステルフィルムを誘電層とし、その表面に金属蒸着層を電極として形成させたコンデンサーはこれまでにも広く用いられている。また、近年、コンデンサーとしての使用温度範囲を広くするために、主成分とするポリエステルに異種のポリエステルまたはポリカーボネートをブレンドし、使用温度範囲を高温側まで高めるという技術的開示もなされている。例えば、特公平7-21070号公報には、多種のポリエステルのブレンド物からなるフィルムを使用した、耐熱性に優れたコンデンサー用フィルムが開示されている。

【0003】

また、ポリエステルフィルムをコンデンサーの誘電体として用いる場合、通常、コンパクトな形状とするため、金属箔とともに巻き取ったり、ポリエステルフィルムの表面に予め金属層を設けた金属化フィルムにして巻き取ったり、あるいは積層することによって素子を作成した後、プレス、電極加工、樹脂包埋やケース収納することが行われ、電気特性（主に静電容量）の安定化のため一定温度で熱処理するのが一般的である。

【0004】

このようにポリエステルフィルムをコンデンサーの誘電体として用いた場合、コンデンサーの完成に至るまでにポリエステルフィルムは、様々な熱的なストレスや機械的なストレスを受ける。その結果、完成したコンデンサーは、本来ポリエステルフィルムの素材として持っている絶縁抵抗や耐電圧等から期待されるコ

ンデンサー特性よりも低下したものができてしまうことがあった。また、ポリエスチルフィルムそのものの性能が劣っていれば、コンデンサー特性が低下することは言うまでもない。また、作成されたコンデンサーが実際に機器に組み込まれ、使用環境下で使用中に機能低下や破壊があった場合（荷電寿命が劣る）は、機器の安全性の点から大きな問題となる。

【0005】

このような課題に対し、従来からフィルム強度、伸度、表面粗さあるいはコンデンサー加工時のプレス条件、熱処理条件など検討し、改善が試みられている。例えば、特開昭53-64753号公報には、縦方向の強度とフィルム表面の突起数を規定した優れたコンデンサー用ポリエスチルフィルムが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のポリエスチルフィルムは、ガラス転移温度が100℃付近にあり、そのポリエスチルフィルムを誘電体として用いたコンデンサーの場合、90℃以上の温度条件下では、絶縁破壊電圧の低下が大きく、コンデンサーの破壊が起こり易くなるため、その使用温度範囲が90℃以下に制限されるというフィルムの基本的性能に欠点があった。また、前記従来技術で示したポリエスチル同志のブレンド物によるフィルムは耐熱性の向上は認められるが、エステル交換反応により結晶性が低下して寸法安定性が低下したり、また製膜安定性に欠けるという問題があり、実用化が難しく、また絶縁破壊電圧等の特性が劣るものである。

【0007】

本発明は、かかる従来のポリエスチルフィルムの欠点を改良するものであり、90℃以上の高温条件下でも優れた電気特性（絶縁体積抵抗、絶縁破壊電圧等）を有する耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルムおよびそれを用いた耐熱性コンデンサー用金属化フィルムとし、ならびにそのフィルムを用いた高温下での荷電寿命に優れた耐熱性フィルムコンデンサーを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決すべく銳意検討し、見出されたものであります。本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムは、エチレンテレフタレート単位を主成分とするポリエステル（A）とポリエーテルイミド（B）を含有する二軸配向ポリエステルフィルムであって、該二軸配向フィルムのガラス転移温度が105℃以上、145℃以下であり、表面粗さ（Ra）が10nm以上、140nm以下であることを特徴とする耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムを骨子とする。

【0009】

また、本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムは、二軸配向ポリエステルフィルムの誘電損失（tan δ）の立ち上がり温度が85℃以上、120℃以下であること、二軸配向ポリエステルフィルムの125℃における絶縁体積抵抗（IR）が $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であること、ポリエーテルイミド（B）の含有率が二軸配向ポリエステルフィルムの全重量の5～30重量%であること、二軸配向ポリエステルフィルムの長手方向の破断伸度が80%以上、150%以下であること、および150℃、30分における二軸配向ポリエステルフィルムの長手方向の熱収縮率が2.5%以下であることを好ましい態様として含んでいます。

【0010】

また、本発明の耐熱性コンデンサー用金属化フィルムは、上記耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、蒸着等による金属層を形成させたものであり、さらに本発明の耐熱性フィルムコンデンサーは、かかる耐熱性コンデンサー用金属化フィルムを用いて構成される。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムは、エチレンテレフタレート単位を主成分とするポリエステル（A）とポリエーテルイミド（B）で構成される。

【0012】

本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムを構成するポリエステル(A)とは、エチレンテレフタレート単位を主成分とするポリエステルであり、テレフタル酸を酸成分として少なくとも70モル%以上含有するポリマーである。酸成分としては、少量の他の酸成分を共重合しても良い。またエチレングリコールを70モル%以上含有するポリマーであり、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするが、他のグリコール成分を共重合成分として加えても良い。テレフタル酸以外の酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸などが挙げられる。また、エチレングリコール以外のグリコール成分としては、トリメチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。また、さらに酸成分、グリコール成分以外に、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸などのヒドロキシカルボン酸成分を含有していても良い。本発明の場合、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンテレフタレートを主成分する共重合体および変成体が好ましく、中でもポリエチレンテレフタレート(PET)が本発明の効果発現の観点から特に好ましく用いられる。

【0013】

本発明で用いられるポリエステル(A)の固有粘度は、配合されるポリエーテルイミド(B)との溶融混練性、製膜性、溶融熱安定性の観点から、好ましくは0.55~2.0dl/g、より好ましくは0.6~1.4dl/g、最も好ましくは0.65~1.0dl/gである。

【0014】

本発明でいうポリエーテルイミド(B)とは、脂肪族、脂環族または芳香族系のエーテル単位と環状イミド基を繰り返し単位として含有するポリマーであり、溶融成形性を有するポリマーであれば、特に限定されない。例えば、米国特許第4141927号明細書、特許第2622678号、特許第2606912号、特許第2606914号、特許第2596565号、特許第2596566号、特許第2598478号各公報に記載のポリエーテルイミド、特許第2598536号、特許第2599171号各公報、特開平9-48852公報、特許第2

565556号、特許第2564636号、特許第2564637号、特許第2563548号、特許第2563547号、特許第2558341号、特許第2558339号、特許第2834580号各公報に記載のポリマー等が挙げられる。

【0015】

また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、ポリエーテルイミド（B）の主鎖に環状イミド、エーテル単位以外の構造単位、例えば、芳香族、脂肪族、脂環族エステル単位、オキシカルボニル単位等が含有されていても良い。

【0016】

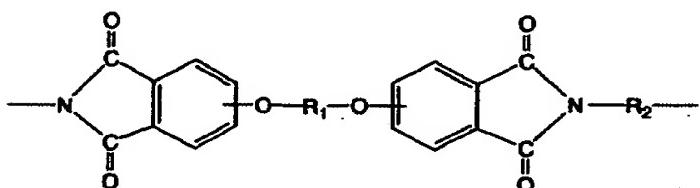
また、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、ポリエーテルイミドの主鎖に環状イミド、エーテル単位以外の構造単位、例えば、芳香族、脂肪族、脂環族エステル単位、オキシカルボニル単位等が含有されていても良い。

【0017】

具体的なポリエーテルイミドとしては、下記一般式で示されるポリマーを例示することができる。

【0018】

【化1】

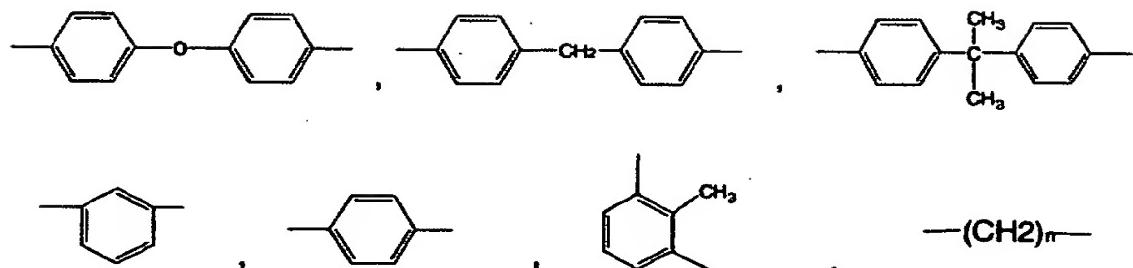


(ただし、上記式中R₁は、6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族または脂肪族残基；R₂は6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族残基、2～20個の炭素原子を有するアルキレン基、2～20個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、及び2～8個の炭素原子を有するアルキレン基で連鎖停止されたポリジオルガノシロキサン基からなる群より選択された2価の有機基である。)

上記R₁、R₂としては、例えば、下記式群に示される芳香族残基を挙げることができる。

【0019】

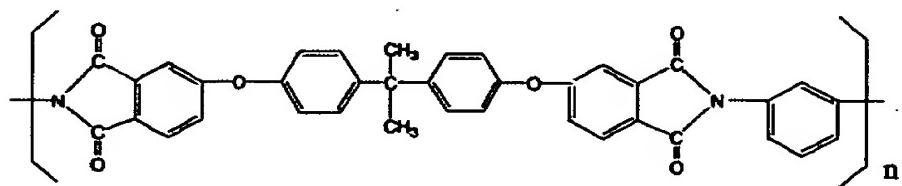
【化2】



本発明では、ポリエステル（A）との相溶性、コスト、溶融成形性等の観点から、下記式で示される構造単位を有する、2, 2-ビス[4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物とm-フェニレンジアミン、またはp-フェニレンジアミンとの縮合物が好ましい。このポリエーテルイミドは、“ウルテム”（登録商標）の商標名で、ジーイープラスチックス社より入手可能である。

【0020】

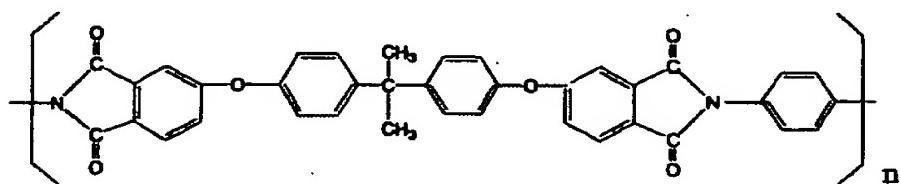
【化3】



または

【0021】

【化4】



本発明では、ガラス転移温度が好ましくは350℃以下、より好ましくは250℃以下のポリエーテルイミドが好ましく、2, 2-ビス[4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物とm-フェニレンジアミンまたはp-フェニレンジアミンとの縮合物が、ポリエステル(A)との相溶性、コスト、溶融成形性等の観点から最も好ましい。このポリエーテルイミドは、General Electric社製で「Ultem1000または5000シリーズ」の商標名で知られているものである。

【0022】

本発明のポリエステルフィルムとは、エチレンテレフタレート単位を主成分とするポリエステル(A)とポリエーテルイミドを含有する二軸配向ポリエステルフィルムである。配向の度合いとしては、エチレンテレフタレート単位を主成分とするポリエステル(A)とポリエーテルイミドを含有する未延伸フィルムを長手方向及び幅方向に1段階あるいは2段以上に延伸し、フィルムの厚み方向の屈折率を、好ましくは1.470以上、1.540以下の範囲程度に配向を付与したポリエステルフィルムである。

【0023】

本発明においては、二軸配向ポリエステルフィルムのガラス転移温度が105℃以上、145℃以下であることが本発明の目的を達成する上で必須である。ガラス転移温度が105℃未満であると、本発明で目的とする、フィルムコンデンサーの高温下での良い荷電寿命が得られなくなり、また、これとは逆にガラス転移温度が145℃を超えると、製膜性が悪化し、フィルム破れが多発したり、フィルムの高温下での絶縁破壊電圧が小さくなるからである。本発明の二軸配向ポリエステルフィルムのガラス転移温度は、製膜性、高温下での荷電寿命性の観点から、115℃以上、140℃以下がより好ましく、120℃以上、135℃以下が最も好ましい。

【0024】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムの表面粗さ(Ra)は、10nm以上、140nm以下であることが、本発明のポリエステルフィルムの持つ優れた特性を保って、高温下での荷電寿命に優れた耐熱性フィルムコンデンサーを得ると

言う本発明の目的を達成する上で必須である。表面粗さが10nm未満では、コンデンサーの誘電体としたポリエスチルフィルムの部分劣化が促進しやすくなり、荷電寿命が劣りやすくなるので好ましくない。また、表面粗さが140nmを超える場合は、作成したコンデンサーの絶縁破壊電圧が低下しやすくなり、性能の良いコンデンサーが得らにくくなるので本発明の目的を達成するためには好ましくない。本発明の二軸配向ポリエスチルフィルムの表面粗さは、20nm以上、120nm以下がより好ましく、さらに30nm以上、100nm以下が最も好ましい。

【0025】

本発明では、高温下での絶縁体積抵抗、絶縁破壊電圧などの電気特性、荷電寿命の観点から、二軸配向ポリエスチルフィルム中における前記ポリエーテルイミド（B）の含有量は5～30重量%であることが好ましく、より好ましくは8～25重量%、さらに好ましくは10～20重量%である。ポリエスチル（A）とポリエーテルイミド（B）を押出機にて混練して互いに相溶させ、ポリエスチル（A）の電気特性を改良するには、ポリエーテルイミド（B）の含有量は5重量%以上とすることが好ましい。また、溶融押出工程で得られたフィルムに対して二軸延伸および熱処理を施して、フィルムに配高を付与し、コンデンサーとした場合の高温下での荷電寿命を高める観点から、ポリエーテルイミド（B）の含有量は30重量%以下とすることが好ましい。

【0026】

本発明の二軸配向ポリエスチルフィルムの誘電損失（tan δ）の立ち上がり温度は、85℃以上、120℃以下であることが好ましく、より好ましくは90℃、110℃以下、さらに好ましくは95℃以上、100℃以下である。誘電損失（tan δ）の立ち上がり温度が85℃未満では、高い使用環境温度での荷電寿命が劣り好ましくない。また、誘電損失（tan δ）の立ち上がり温度が120℃を超える場合は、誘電体としてのポリエスチルフィルムの絶縁破壊電圧の低下が起こり易くなり、結果的に高い使用環境温度での荷電寿命が劣り易く好ましくない。

【0027】

また、本発明の二軸配向ポリエスチルフィルムの125℃における絶縁体積抵抗（IR）は、 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $5.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $1.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $8.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、 $8.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。本発明の二軸配向ポリエスチルフィルムを誘電体として用いたフィルムコンデンサーの高い使用環境温度での絶縁破壊電圧を改良するには、 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では困難なことがあるので注意が必要である。また、125℃における絶縁抵抗が $5.0 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合は、製膜性が劣り易く、また高い使用環境温度での荷電寿命が劣り易くなり好ましくない。

【0028】

本発明においては、二軸配向ポリエスチルフィルムの長手方向の破断伸度が80%以上、150%以下であることが好ましく、より好ましくは90%以上、140%以下、さらに好ましくは100%以上、130%以下である。長手方向の破断伸度が本発明の範囲以外では、例えば、蒸着等でフィルム表面を金属化加工するとき、あるいはコンデンサーとする場合に金属化フィルムを積層するときなどに、フィルム切断あるいはフィルム伸び等のトラブルが生じ易いので好ましくない。

【0029】

本発明においては、二軸配向ポリエスチルフィルムの150℃、30分における長手方向の熱収縮率が2.5%以下であることが好ましく、より好ましくは2.0%以下、さらに好ましくは1.5%以下である。150℃の熱収縮率が2.5%を超えると、金属を蒸着する工程で熱収縮が大きくなりシワが発生して歩留まりが低下したり、コンデンサーとして使用した際の電気特性が悪化する傾向があるので注意すべきである。

【0030】

本発明の二軸配向ポリエスチルフィルムの固有粘度（IV）は、 0.56dL/g 以上、 1.5dL/g 以下であることがフィルムの表面欠点、フィルム中の粗大粒子の低減、フィルムの熱収縮率の低減ならびに製膜性の観点から好ましい

。より好ましいフィルムの固有粘度は、 $0.61 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ の範囲であり、さらに好ましくは $0.62 \sim 0.70 \text{ dl/g}$ の範囲である。固有粘度が 0.55 dl/g 未満のフィルムは製膜時にフィルム破れが起こり易く、安定に製膜することが困難である。固有粘度が 1.5 dl/g を超える場合はフィルムの熱収縮率が大きくなり易いので好ましくない。

【0031】

本発明のフィルムの厚み方向の屈折率は、本発明の効果発現の観点から、 1.470 以上、 1.540 以下が好ましい。より好ましい厚み方向の屈折率は、 $1.480 \sim 1.530$ である。

【0032】

本発明の二軸配向フィルムの長手方向のヤング率（YMD）と幅方向のヤング率（YTD）の和（YMD+YTD）は、 $8 \sim 15 \text{ GPa}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $9 \sim 13 \text{ GPa}$ 、最も好ましくは $10 \sim 12 \text{ GPa}$ である。ヤング率の和が 8 GPa 未満では、本発明のフィルムの破断伸度が大きくなりやすいばかりか、絶縁破壊電圧などの電気特性が劣り易いので好ましくない。また、ヤング率の和が 15 GPa を超える場合は、フィルムの熱収縮率が大きく、またフィルムが引き裂きし易くなるので好ましくない。

【0033】

本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルムの表面粗さを変更するには、エチレンテレフタレート単位を主成分するポリエスチルとポリエーテルイミドを含有する樹脂に無機粒子や有機粒子などを添加することが好ましい。これらの添加粒子の粒径、配合量、形状などは、目的とする表面粗さに応じて適宜選択することが可能である。ちなみに、平均粒子径としては $0.05 \mu\text{m}$ 以上、 $3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、添加量としては 0.01 重量% 以上、 3 重量% 以下が好ましい。また、使用する添加粒子は、平均粒子径を1種類としても良いが、平均粒子径の異なる2種類以上を組み合わせて添加することがさらに好ましい。

【0034】

無機粒子の具体例として、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの酸化物、カオリン、タルク、モンモリナイトなどの複合酸化物、炭酸カルシウム

、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、リン酸カルシウムなどのリン酸塩などが用いることができる。これらに限定されるわけがない。

【0035】

また、有機粒子の具体例としては、ポリスチレンもしくは架橋ポリスチレン粒子、スチレン・アクリル系及びアクリル系架橋粒子、スチレン・メタクリル系架橋粒子などのビニル系粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド、シリコン、ポリテトラフルオロエチレンなどの粒子を用いることができるが、これらに限定されるものでなく、粒子を構成する部分のうち少なくとも一部がポリエステルに対し不溶の有機高分子微粒子であれば如何なる粒子でも良い。

【0036】

本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムには、フィルム表面の突起形成のための上記無機粒子や有機粒子以外に、その他の各種添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤および結晶核剤などを本発明の効果が損なわれない程度の少量であれば添加することができる。

【0037】

本発明の誘電体を構成する二軸配向ポリエステルフィルムの厚さは、特に限定されないが、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。本発明で開示するフィルムが特に有効に使用できる、巻回型の耐熱性フィルムコンデンサー用途では $1.5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、チップ状耐熱性フィルム積層コンデンサー用途では $0.5 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0038】

巻回型またはチップ状型等の本発明の耐熱性フィルムコンデンサーは、公知の方法で製造することができる。導電体は、金属を箔状体にした金属箔または上記の誘電体（耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルム）に金属を真空蒸着、スパッタリング法等の方法で形成せしめた金属薄膜のいずれであっても良い。

【0039】

導電体を構成する金属としては、アルミニウム、亜鉛、錫、チタン、ニッケル、或いはそれらの合金などが挙げられるが、これらに限定されることはない。ま

た、本発明のコンデンサーの形状は問わないが、通常のリード線を有するタイプ、あるいはリード線を有さず、基板表面に直接ハンダ付けするタイプ（いわゆるチップコンデンサー）のいずれであっても良い。また、本発明のコンデンサーは交流および直流のいずれの用途にも展開可能である。

【0040】

次いで、ポリエステル（A）としてポリエチレンテレフタレート（P E T）を用い、ポリエーテルイミド（B）（P E I）としてGeneral Electric社製”ウルテム”を使用した場合を例示して、本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムの好ましい製造法について説明するが、本発明は、下記の製造法に限定されることは無論である。

【0041】

まず、テレフタル酸を主成分とするカルボン酸またはそのアルキルエステルとエチレングリコールを主成分とするグリコールを、カルシウム、マグネシウム、リチウム、マンガン元素などの金属触媒化合物の存在下、130～260℃でエステル化あるいはエステル交換反応を行なう。その後、アンチモン、ゲルマニウム、チタン元素からなる触媒化合物およびリン化合物を添加して、高真空中、温度220～300℃で重縮合反応させる。上記リン化合物の種類としては、亜リン酸、リン酸、リン酸トリエステル、ホスホン酸、ホスホネート等があるが、特に限定されず、またこれらのリン化合物を二種以上併用しても良い。上記触媒化合物の添加量は特に限定しないが、カルシウム、マグネシウム、リチウム、マンガン等の触媒金属化合物とリン化合物の比が下記の式を満足するように含むことがフィルムの絶縁体積抵抗を高める上で好ましい。

$$0.3 \leq (M/P) \leq 1.8$$

（ここで、Mはフィルム中のカルシウム、マグネシウム、リチウム、マンガン等、触媒金属元素の全モル数であり、Pはフィルム中のリン元素のモル数である。）

また、エステル化あるいはエステル交換から重縮合の任意の段階で必要に応じて酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、核生成剤、表面突起形成用無機および有機粒子を添加する。

【0042】

本発明では、誘電損失の立ち上がり温度の改良および絶縁破壊電圧の観点から、ポリエステル（A）をポリエーテルイミド（B）と共に二軸混練押出機に投入し、ポリエステル（A）／ポリエーテルイミド（B）の重量分率が40／60～60／40であるブレンド原料を予め作成し、該ブレンド原料を、ポリエステル（A）および必要に応じてこれらの回収原料と共に押出機に投入して、ポリエーテルイミド（B）の重量分率を下げて、目的とする組成のフィルムを製膜することが好ましい。このように、ポリエーテルイミド（B）を高濃度に添加したブレンド原料を予め作成して、その後、ポリエステル（A）で希釀して使用すると、フィルム中のポリエーテルイミド（B）樹脂が微細混合（約10nm以下）ができる、コスト的にも優れ、高品質のコンデンサー用二軸配向ポリエステルフィルムが得られ易くなるからである。

【0043】

上記の好ましい製造法の具体的な条件は以下のとおりである。

【0044】

まず、PETのペレット（A）と“ウルテム”1010のペレット（B）を、一定の割合で混合して、270～300℃に加熱されたベント式の2軸混練押出機に供給し、溶融混練してブレンドチップを得る。このときのベント式二軸押出機は、PETによるPEIの可塑化混合、PEIの均一微分散を経てPETとPEIのナノオーダー混合を行うには、2穴ベント式3段押出型のスクリューを装備したものが好ましく、そのときの剪断速度は100～300sec⁻¹、滞留時間は3～10分の範囲が好ましい。

【0045】

その後、上記ペレタイズ作業により得られたPETと“ウルテム”1010からなるブレンドチップ、希釀用PETチップ、および必要に応じて製膜後の回収原料を、“ウルテム”1010（B）成分が所定の含有量（重量%）となるよう適量配合し、180℃で3時間以上真空乾燥する。その後、これらを押出機に投入し、270～320℃にて溶融押し出し、フィルター内を通過させた後、Tダイよりシート状に吐出し、このシート状物を表面温度20～70℃の冷却ドラム

上に密着させて冷却固化し、実質的に無配向状態の未延伸ポリエスチルフィルムを得る。

【0046】

次に、この未延伸ポリエスチルフィルムを二軸延伸し、配向せしめる。延伸の方法としては、逐次二軸延伸または同時二軸延伸法を用いることができる。

【0047】

二軸延伸の条件は特に限定されないが、フィルムの長手方向および幅方向に一段階もしくは二段階以上の多段階で3.0～6.0の倍率で延伸するのが好ましい。延伸温度は90～180℃の範囲であれば良く、未延伸ポリエスチルフィルムのガラス転移温度(T_g)～($T_g + 40$)℃の範囲で長手方向及び幅方向に二軸延伸を行なうことがより好ましい。さらに必要に応じて再延伸を行なっても良い。また、延伸後の熱処理は、温度210℃以上、ポリエスチル(A)の融点以下の温度、好ましくは210～245℃で1～30秒間熱処理することが好ましい。さらに、熱処理時あるいは／または熱処理後フィルムを冷却する段階で幅方向あるいは／または長手方向に1～9%の弛緩処理を加えることが本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルムを得る上で有効である。

【0048】

次に、本発明にかかる耐熱性フィルムコンデンサーの製造方法について説明する。

【0049】

上記の如くして得られた耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルムを誘電体とし、金属箔または金属薄膜を導電体として、耐熱性コンデンサー用金属化フィルムを作成し、これを平板または円筒状に巻き回してコンデンサー素子を作るが、金属薄膜を導電体とした金属化フィルムを用いた方が本発明の効果が得られ易いので好ましい。この場合、金属薄膜形成法としては、周知の蒸着法、スパッタリング法等を用いることができ、特に誘電体ポリエスチルフィルム厚みが0.8～8μm、蒸着膜厚が50～200オングストローム、あるいは金属膜の表面抵抗値が0.5～5Ω/cmの蒸着金属化フィルムを用いてコンデンサーにすることが、本発明の効果を得る上で好ましい。

【0050】

次いで、このようにして得られたコンデンサー素子を、常法に従って、プレス、端面封止およびリード線取り付け、必要に応じて電圧処理、熱処理等を行なつてコンデンサーとする。

【0051】

本発明では、上記耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムに公知のコロナ放電処理を施してもよいし、接着性、ヒートシール性、耐湿性、滑性および表面平滑性等を付与する目的で多種ポリマーを積層した構成や、有機または／および無機組成物で被覆した構成で使用しても良い。また、本発明のコンデンサーに絶縁油等を含浸せしめて、いわゆる油浸コンデンサーとして用いても良い。

【0052】

〔物性の測定方法ならびに効果の評価方法〕

特性値の測定方法ならびに効果の評価方法は、次のとおりである。

【0053】

(1) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、25℃で測定した溶液粘度から、下式で計算した値を用いた。すなわち、

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta] \cdot 2 \cdot C$$

ここで、 η_{sp} = (溶液粘度／溶媒粘度) - 1 であり、Cは、溶媒 100 mlあたりの溶解ポリマ重量 (g / 100 ml、通常 1.2)、Kはハギンス定数 (0.343 とする) である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。単位は [dl/g] で示す。

【0054】

(2) ガラス転移温度

疑似等温法にて下記装置および条件で比熱測定を行ない、JIS K 7121 に従って決定した。

装置 : TA Instrument 社製温度変調 DSC

測定条件 :

加熱温度 : 270 ~ 570 K (RCS 冷却法)

温度校正 : 高純度インジウムおよびスズの融点

温度変調振幅 : $\pm 1\text{ K}$

温度変調周期 : 60秒

昇温ステップ : 5 K

試料重量 : 5 mg

試料容器 : アルミニウム製開放型容器 (22 mg)

参照容器 : アルミニウム製開放型容器 (18 mg)。

【0055】

(3) 表面粗さ (R_a)

(株) 小坂研究所製高精度薄膜段差計 ET-10 を用いて測定し、JIS-B-0601に準じて中心線平均表面粗さ (R_a) を求めた。触針先端半径 0.5 μm 、針圧 5 mg、測定長 1 mm、カットオフ 0.08 mmとした。

【0056】

(4) 誘電損失 ($\tan \delta$) の立ち上がり温度

フィルムの両面に金属蒸着を施した金属化フィルムについて、周波数 60 Hz で温度特性を測定し、 $\tan \delta$ の立ち上がり勾配の外挿線と常温からの昇温過程のベース線との交点の温度を立ち上がり温度とした。

測定装置 : TA インスツルメント社製 2970 型誘電率分析装置 (DEA)

測定面積 : 254.38 mm^2

電極押さえ圧 : 200 N

温度上昇速度 : 2 °C/min

(5) 絶縁抵抗 (IR)

JIS-C-2318に準じて測定した。詳細は、フィルムの両面にアルミニウムを蒸着して径 50 mm の円形電極を作成し、加熱可能なオープン中に真鍮製の電極板の間に、蒸着サンプルを置き、リード線を介して外部から加電圧し下記の条件でフィルムの絶縁抵抗を測定した。

オープン温度 : 125 °C

加電圧 : 250 V

測定器 : 東亜電波工業（株）製超絶縁計「SM-8210」

測定した抵抗値 (A) から絶縁抵抗 (IR) を次式から計算して求める。

$$\text{絶縁抵抗} (\Omega \cdot \text{cm}) = 19.6 \times A / t$$

但し、式中の 19.6 は電極面積 (cm²)、A は読みとった抵抗値 (Ω)、t はフィルム厚み (cm) である。

【0057】

(6) 破断伸度

ASTM-D882 に規定された方法に従って、インストロンタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記の条件とした。

測定装置 : オリエンテック（株）製フィルム強伸度自動測定装置

「テンションAMF/RTA-100」

試料サイズ : 幅 10 mm × 試長間 100 mm

引張速度 : 200 mm/分

測定環境 : 温度 23 °C、湿度 65 % RH。

【0058】

(7) 热収縮率

JIS C2318 に従って、下記の条件にて測定した。

試料サイズ : 幅 10 mm、標線間隔 200 mm

測定条件 1 : 温度 150 °C、処理時間 30 分、無荷重状態

収縮率は次式より求めた。

$$\text{熱収縮率} (\%) = [(L_0 - L) / L_0] \times 100$$

L_0 : 加熱処理前の標線間隔

L : 加熱処理後の標線間隔。

【0059】

(8) 屈折率

屈折率は、JIS K7105 に規定された方法に従って、ナトリウムD線を光源として、（株）アタゴ製のアップ屈折率計4型を用いて測定した。なお、マウント液はヨウ化メチレンを用いて、23 °C、65 % RH にて測定した。

【0060】

(9) 絶縁破壊電圧 (DC-BDV)

JIS-C-2110に規定された方法に準じて、125℃の条件で測定した。陰極には厚さ $100\mu\text{m}$ 、 10cm 角のアルミ箔電極、陽極には、径 25mm 、重さ 500g の真鍮製の電極を用い、この間にフィルムを挟み、春日製高電圧直流電源を用いて $100\text{V}/\text{秒}$ の速度で昇圧し、 10mA 以上流れたときの絶縁破壊したものとした。この測定を30回測定した値の平均値をフィルムの耐電圧とした。

【0061】

(10) フィルムコンデンサー特性

[コンデンサーの作成]

ポリエスチルフィルムの片面に表面抵抗値が $2\Omega/\text{cm}$ となるようにアルミニウムを真空蒸着した。その際、長手方向に走るマージン部を有するストライプ状に蒸着する（蒸着部の幅 5.8mm 、マージン部の幅 2mm の繰り返し）。次に、各蒸着部の中央と各マージン部の中央に刃を入れてスリットし、左もしくは右に 1mm のマージンを有する全幅 30mm のテープ状の巻取りールとした。

【0062】

得られたリールの左マージンおよび右マージンのものを各1枚づつ重ね合わせて巻回し、静電容量 $1.5\mu\text{F}$ のコンデンサー素子とし、外装として別の $12\mu\text{m}$ のPETフィルムを外周に3周巻き付けた。このコンデンサー素子を 130°C 、 30kg/cm^2 の温度、圧力で5分間プレスした。この両端面にメタリコンを溶射して外部電極とし、メタリコンにリード線を溶接した。このコンデンサーに直流 $150\text{V}/\mu\text{m}$ （フィルム厚み）の水準の電圧で30秒間の電圧処理を行なう。作成したコンデンサーの静電容量（ $\pm 10\%$ 以内）、絶縁抵抗を確認（ $10000\text{M}\Omega$ 以上）し、規格外を選別して評価用コンデンサーとした。

【0063】

[コンデンサーの耐電圧]

上記コンデンサーを 125°C のオーブン中で24時間放置後、電圧 $100\text{V}/\text{秒}$ の昇圧速度で印加しコンデンサーが絶縁破壊が発生し、 5mA 以上の電流が流

れた時点の電圧を破壊電圧とした。30個のコンデンサーの破壊電圧値の平均値を示した。なおコンデンサーの容量が大きく、充電電流のみで5mA以上の電流が流れる場合は、該電流値を充電電流と絶縁破壊電流を分離できる適切な値に設定する。

【0064】

[コンデンサーの荷電寿命]

30個のコンデンサーを125°Cのオーブン中に置き、各コンデンサーに破壊時に荷電電圧を停止するスイッチを装備し、直流電源発生器と並列に接続し90V/ μ mの電圧を印加し続けて、残存率が80%以下（6個破壊時）になる時間を荷電寿命とした。

【0065】

【実施例】

次に、本発明を実施例ち比較例に基づいて説明する。

【0066】

(実施例1～7、比較例1～4)

テレフタル酸ジメチル100重量部、触媒として酢酸カルシウム0.10重量部を用いて、常法によりエステル交換反応を行ない、その生成物に三酸化アンチモン0.03重量部、トリメチルホスフェート0.15重量部、亜リン酸0.02重量部を添加し、常法に従って重縮合して固有粘度0.65のポリエステルペレットを得た。

【0067】

次いで、ここで得た固有粘度0.65のPET50重量部とGeneral Electric社製のポリエーテルイミド”ウルテム”1010を50重量部を、150°Cで5時間除湿乾燥した後、320～290°Cに加熱された（スクリューゾーン、押出ヘッド部で温度勾配を設定）二軸3段タイプのスクリュー（PETとPEIの混練可塑化ゾーン／ダルメージ混練ゾーン／逆ネジダルメージによる微分散相溶化ゾーン）を具備したベント式二軸押出機（L/D=40）に供給して、滞留時間3分にて溶融押し出し、ウルテムを50重量%含有したブレンドチップを得た。ベント孔の真空度は200Paとした。

【0068】

次いで、得られたブレンドチップと前記の固有粘度0.65のPETチップ及び表1に示した無機粒子を2重量%含有したマスターチップ（前記PET重合工程で添加したもの）を表1に示した含有量（重量%）となるように混合し、180℃で3時間真空乾燥した後、押出機に投入し、280℃にて溶融押し出し、繊維焼結ステンレス金属フィルター（8μmカット）を通過させた後、Tダイからシート状に吐出し、該シートを表面温度25℃の冷却ドラム上に静電印加法により密着固化させ冷却し、未延伸ポリエスチルフィルムを得た。

【0069】

続いて、この未延伸ポリエスチルフィルムを、加熱された複数のロール群からなる綫延伸機を用い、長手方向に表1に示した条件で延伸した。引き続き、このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、表1に示した条件で幅方向に延伸を行ない、引き続いて235℃の温度で3秒間熱処理を行なった（幅方向に3%弛緩処理）後、150℃ゾーンでさらに幅方向に2%弛緩処理を行なった後、室温に徐冷し、厚さ3.5μmの二軸配向ポリエスチルフィルムを得た。

【0070】

得られたポリエスチルフィルムの固有粘度、表面粗さ、厚み方向の屈折率を表1に、またフィルムのガラス転移温度、tanδの立ち上がり温度、長手方向の破断伸度、長手方向の150℃熱収縮率、125℃の絶縁抵抗、125℃の絶縁破壊電圧を表2に示す。

【0071】

また、本発明のポリエスチルフィルムの片面に表面抵抗値が2Ω/cmとなるようにアルミニウムを真空蒸着し、本発明の耐熱性コンデンサー用金属化フィルムとした。さらに、この耐熱性コンデンサー用金属化フィルムを用いて耐熱性フィルムコンデンサーを作成し、その耐熱性フィルムコンデンサーの125℃の絶縁破壊電圧、および荷電寿命時間を表2に示す。

【0072】

本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルムは、ガラス転移温度およ

び表面粗さが本発明の範囲であるため、ガラス転移温度がP E T単独からなる比較例1のフィルムよりも高温側にシフトし、125℃の絶縁破壊電圧が高くなり、耐熱性に優れたポリエステルフィルムであった。また、本発明の耐熱性コンデンサー用ポリエステルフィルムは、真空蒸着機を用いて、フィルムの片面にアルミニウムを蒸着して、耐熱性コンデンサー用金属化フィルムを作成したが、フィルムの熱負けや熱伸びも無かった。得られた本発明の耐熱性コンデンサー用金属化フィルムを用いて、巻回型のコンデンサーフィルムとしたものは、125℃の絶縁破壊電圧も高く、125℃の荷電寿命時間も長く、耐熱性の優れたフィルムコンデンサーが得られた。比較例2は、フィルムのガラス点温度は高いが、P E Iの含有量が多いためか、フィルムの延伸性が劣り、結果的に帶電圧が低いばかり、荷電寿命も劣ったもであった。比較例3、4は、フィルムの表面粗さが本発明の範囲外であり、金属化フィルムを得る蒸着工程でフィルムの熱伸び、あるいは熱負けのトラブルが起こり易く、また作成したコンデンサーの荷電寿命も劣ったものであった。

【0073】

(実施例8)

実施例1のP E IとP E Tとのブレンドチップ作成に用いたP E Tチップを180℃の温度で熱結晶化処理した後、温度230℃、真空中度100Paの条件で14時間処理（固相重合）して、固有粘度を0.85としたP E Tチップ用い、P E Iのブレンドチップを作成し、また表1に示した延伸条件とした以外は、実施例3に準じて製膜して、厚さ3.5μmの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。実施例3同様に評価した結果は、表1、2に示すとおりであり、ガラス転移温度は実施例3に近いものであったが、125℃の絶縁破壊電圧に優れたもあり、さらに実施例3と同様にして作成したコンデンサーは、荷電寿命に優れたものであった。

【0074】

【表1】

PE I	添加組成 (wt %)			長手方向延伸		幅方向延伸		固有粘度 (dl/g)	表面粗さ (Ra) (nm)	厚さ方向 の屈折率 (-)
	粒子 1	粒子 2	粒子 3	温度 (℃)	倍率 (倍)	温度 (℃)	倍率 (倍)			
比較例 1	0	0.3	0.1	0	9.0	3.5	9.5	3.6	0.60	4.8
実施例 1	5	0.3	0.1	0	9.5	3.6	10.0	3.7	0.61	5.0
実施例 2	1.0	0.3	0.1	0	10.0	3.6	10.5	3.7	0.62	5.1
実施例 3	1.5	0.3	0.1	0	10.0	3.6	10.5	3.7	0.62	5.3
実施例 4	2.0	0.3	0.1	0	10.5	3.6	11.0	3.8	0.62	5.5
実施例 5	3.0	0.3	0.1	0	10.5	3.5	11.0	3.6	0.62	5.6
実施例 6	4.0	0.3	0.1	0	12.0	3.0	12.5	3.5	0.62	5.9
比較例 2	1.5	0	0.1	0	10.0	3.6	10.5	3.7	0.62	4.6
実施例 7	1.5	0.3	0.2	0	10.0	3.6	10.5	3.7	0.62	8.5
実施例 8	1.5	1.5	0.2	0	10.0	3.6	10.5	3.7	0.62	8
比較例 3	1.5	0	0	0.1	10.0	3.6	10.5	3.7	0.62	1.45
比較例 4	1.5	0	0.1	0	10.5	3.7	11.0	3.8	0.65	1.518
実施例 8	1.5	0.3	0.1	0	10.5	3.7	11.0	3.8	0.65	1.512

【表1】

【0075】

【表2】

		フルム特性					コンデンサー特性 (厚み = 3.5 μm品)		
	ガラス転移 温度 (°C)	$\tan \delta$ 立ち 上がり温度 (°C)	絶縁体横抵抗 (Ω · cm)	破断伸度 (%)	燃收縮率 (%)	燃收縮率 (%)	絶縁破壊電圧 (V / μ m)	絶縁破壊 電圧 (KV)	荷電寿命 (時間)
比較例 1	103	82	6 × 10 ¹³	115	1.9	360	0.51	4.20	
実施例 1	121	89	9 × 10 ¹⁴	119	1.3	410	0.78	9.50	
実施例 2	128	95	2 × 10 ¹⁵	113	1.2	420	0.81	1.250	
実施例 3	130	97	4 × 10 ¹⁵	110	1.2	430	0.84	1.450	
実施例 4	135	98	5 × 10 ¹⁵	106	1.1	435	0.83	1.350	
実施例 5	138	100	1 × 10 ¹⁶	95	1.0	420	0.75	1.250	
比較例 2	149	94	3 × 10 ¹⁶	75	0.6	380	0.70	6.50	
実施例 6	131	97	4 × 10 ¹⁵	113	1.2	425	0.83	1.250	
実施例 7	130	96	4 × 10 ¹⁵	110	1.1	420	0.81	1.350	
比較例 3	130	96	4 × 10 ¹⁵	112	1.1	415	0.61	8.50	
比較例 4	131	97	3 × 10 ¹⁵	106	1.2	390	0.58	7.50	
実施例 8	129	97	5 × 10 ¹⁵	117	1.2	455	0.89	1.630	

【表2】

PEI = ポリエーテルイミド

粒子 1 = 乾式シリカ、平均粒径: 0.4 μm

粒子2 = 湿式シリカ、平均粒径；1. 1 μm

粒子3 = 湿式シリカ、平均粒径；2. 1 μm

【0076】

【発明の効果】

本発明によれば、フィルムのガラス転移温度が高く、高温下での絶縁破壊電圧が向上し、耐熱性に優れたコンデンサー用ポリエステルフィルムが得られる。また、本コンデンサー用ポリエステルフィルムは、金属化フィルムとなし、この耐熱性コンデンサー用金属化フィルムを用いたフィルムコンデンサーは、高温下での絶縁破壊電圧に優れ、かつ荷電寿命にも優れたものとなり、コンデンサー分野に広く活用可能であり、その工業的価値は極めて高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ガラス転移温度が高く、高温下での絶縁体積抵抗、絶縁破壊電圧に優れた高品質の耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルムおよびこれを用いた耐熱性コンデンサー用金属化フィルムならびに耐熱性フィルムコンデンサーを提供する。

【解決手段】

エチレンテレフタレート単位を主成分とするポリエステル（A）とポリエーテルイミド（B）を含有する二軸配向ポリエスチルフィルムであって、該二軸配向フィルムのガラス転移温度が105℃以上、145℃以下、フィルムの表面粗さ（Ra）が10nm以上、140nm以下である耐熱性コンデンサー用ポリエスチルフィルム。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名 東レ株式会社